

#13
c

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07133442 A**

(43) Date of publication of application: **23 . 05 . 95**

(51) Int. Cl.

C09D 5/10
C09D 5/10
C09D175/04

(21) Application number: **05302412**

(22) Date of filing: **08 . 11 . 93**

(71) Applicant: **DAINIPPON TORYO CO LTD**

(72) Inventor:
SHINOHARA TOSHIO
NOMURA RIYOUICHI
YAMADA KUNIO
YASUTOMO KEIGO

(54) **ZINC-RICH PAINT**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a zinc-rich paint containing water as a main solvent, effective for preventing the air pollution and saving the resources, having excellent storage stability and providing coating film having excellent recoatability with a top-coating by using a water-based urethane resin containing carboxyl group as a binder.

CONSTITUTION: The paint is produced by using a water-based urethane resin having carboxyl group as a binder. The water-based urethane resin preferably has an acid value of 10-50. The paint contains, e.g. the water-based urethane resin, a neutralizing agent, zinc powder and water as essential components and is incorporated with an extender pigment, a coloring pigment, etc., as necessary.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-133442

(43)公開日 平成7年(1995)5月23日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/10	P Q G			
175/04	P P X			
	P H W			

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平5-302412	(71)出願人	000003322 大日本塗料株式会社 大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番124号
(22)出願日	平成5年(1993)11月8日	(72)発明者	篠原 稔雄 京都府相楽郡加茂町南加茂台15-2-1
		(72)発明者	野村 敏一 栃木県那須郡西那須野町新南郷屋163-788
		(72)発明者	山田 邦男 栃木県那須郡西那須野町下永田1-98-1
		(72)発明者	安友 啓悟 栃木県那須郡西那須野町下永田3-1172-4
		(74)代理人	弁理士 山下 穰平

(54)【発明の名称】 ジンクリッチ塗料

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、溶媒として有機溶媒を含まない、低公害で、かつ防錆性、貯蔵安定性、上塗塗料の塗り重ね性に優れた水系ジンクリッチ塗料を提供することである。

【構成】 本発明は、カルボキシル基を含有する水性ウレタン樹脂、該樹脂を中和するための中和剤、亜鉛末及び水より成るジンクリッチ塗料である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カルボキシル基を含有する水性ウレタン樹脂を結合剤とするジンクリッチ塗料。

【請求項 2】 水性ウレタン樹脂の酸価が 10～50 である、請求項 1 のジンクリッチ塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、防錆性に優れた、水系ジンクリッチ塗料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から、橋梁、プラント、タンク等の各種陸上鋼構造物や海洋鋼構造物に防錆を目的としてジンクリッチ塗料が広く塗装されている。

【0003】 ところでジンクリッチ塗料は、アルキルシリケートを結合剤とする無機系ジンクリッチ塗料とエポキシ樹脂を結合剤とする有機系ジンクリッチ塗料が主流を占めており、これらはいずれも溶媒として有機溶剤を使用した溶剤系ジンクリッチ塗料であった。

【0004】 しかしながら近年、大気汚染防止、省資源等の観点から溶剤系ジンクリッチ塗料から、水もしくは水に少量の有機溶剤を併用した溶媒を使用した水系ジンクリッチ塗料への転換が強く要望されるようになってきている。

【0005】 水系ジンクリッチ塗料としては、アルカリシリケートを結合剤とするジンクリッチ塗料が知られているが、塗膜の pH が非常に高く、例えばエマルジョン塗料等の上塗塗料を塗り重ねると塗膜にブリストー等の塗膜欠陥が生じやすく、そのためジンクリッチ塗膜表面を中和したり、水洗した後、上塗塗料を塗装する必要がある等の問題点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、これまで述べたような従来のジンクリッチ塗料の問題点を克服した、有機溶剤を含まない、もしくは含んだとしても少量ですむ低公害性で、かつ防錆性とともに入塗塗料の塗り重ね性の優れた水系ジンクリッチを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、カルボキシル基を含有する水性ウレタン樹脂を結合剤とするジンクリッチ塗料を提供するものである。

【0008】 以下本発明を詳細に説明する。

【0009】 本発明のジンクリッチ塗料は、カルボキシル基を含有する水性ウレタン樹脂、該樹脂を中和するための中和剤、亜鉛末及び水を必須成分とし、さらに必要に応じ通常のジンクリッチ塗料と同様の体質顔料、着色顔料、防錆顔料等の顔料；タレ止め剤、色分け防止剤、分散剤、沈殿防止剤、消泡剤等の各種添加剤；有機溶剤等を配合したものから構成されている。

【0010】 本発明の塗料構成成分である水性ウレタン

樹脂は、カルボキシル基を有し、中和剤で中和することにより、水に安定に分散もしくは溶解するものであれば特に制限ないが、代表的には次のようにして製造される。

【0011】 すなわちカルボキシル基を持たない多価アルコールとカルボキシル基を持つ多価アルコールと多価イソシアネート化合物並びに必要に応じ鎖伸長剤を有機溶媒の存在下または非存在下で、常法によるワンショット法または多段法により反応させ、中和後または中和しながら水と混合し、必要により有機溶媒を除去することにより水性ウレタン樹脂液を製造する。

【0012】 前記カルボキシル基を持たない多価アルコールとしてはネオペンチルグリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、水素化ビスフェノール A、トリメチロールプロパン、その他ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール等が代表的なものとして挙げられる。

【0013】 前記カルボキシル基を持つ多価アルコールとしては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酢酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸、ジヒドロキシコハク酸、グルコン酸、その他トリメチロールエタンやグリセリン等の 3 価アルコールと無水フタル酸等の酸無水物との半エステル化物等が代表的なものとして挙げられる。

【0014】 前記多価イソシアネート化合物としては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等の各種脂肪族、脂環族、芳香族の多価イソシアネート化合物等が挙げられる。

【0015】 前記鎖伸長剤としてはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリレンジアミン、キシレンジアミン、イソホロンジアミン等のジアミン類が代表的なものとして挙げられる。水性ウレタン樹脂は、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、アンモニア等の中和剤にて、好ましくは pH 7～11 になるように中和し、水を添加することにより水溶性もしくは水分散性のウレタン樹脂液が得られる。水性ウレタン樹脂は、分子量 5,000～2,000,000、好ましくは 10,000～1,000,000 が適当であり、分子量が前記範囲より小さいと耐水性等が低下する傾向にあり、逆に大きいと可撓性等が低下する傾向にある。また酸価は 10～50 が適当であり、酸価が前記範囲より小さいと塗料の安定性が低下する傾向にあり、逆に大きいと耐水性等が低下する傾向にある。

【0016】 このような水性ウレタン樹脂の市販品としては、例えばサンキュア 825、822A（グンゼ産業

10

20

30

40

50

社製)、9D232、9D302(カネボウエヌエス社製)、ユーコートUX-2505、UX-4300(三洋化成工業社製)、ボンディック(大日本インキ化学工業社製)、ネオレッツ(ICIレジンズ社製)、オレスター(三井東圧化学社製)、スーパーフレックス(第一工業製薬社製)等がある。

【0017】その他本発明において使用される水性ウレタン樹脂としては、特開昭58-7422号、特開昭59-71324号、特開昭59-170112号、特開昭62-246972号、特開昭63-66266号、特開平3-195786号、特開平4-154879号、特開平4-214784号等の公報に記載のものも使用可能である。

【0018】本発明の塗料構成成分である亜鉛末は、通常のジंकリッチ塗料に使用されているものと同様なものが使用出来る。

【0019】すなわち金属亜鉛末および金属亜鉛合金末(Zn/Al合金末、Zn/Al/Mg合金末等)の粒径0.5~20 μ mの粉末状のもの、あるいは直径3~25 μ 、厚み0.5~2 μ のフレーク状のものが代表的なものとして挙げられる。また必要に応じ配合される前記顔料としては、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、マイカ等の体質顔料；酸化チタン、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化鉄、カーボンブラック等の着色顔料；ジंकクロメート、黄鉛、鉛丹、ストロンチウムクロメート、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、縮合リン酸アルミニウム、モリブデン酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、アルミニウム粉等の防錆顔料が代表的なものとして挙げられる。

【0020】特にリン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、縮合リン酸アルミニウム等のリン酸塩系防錆顔料が白錆防止性に優れているので好ましい。

【0021】また必要に応じ配合される前記有機溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等が代表的なものとして挙げられる。特にN-メチル-2-ピロリドンは、亜鉛末表面への吸着、濡れ性がよく、その結果塗料製造時に、泡、ブツ、沈殿等が生じにくいので好ましい。これら有機溶剤は、前記水性ウレタン樹脂製造時の溶媒として使用し、それをそのまま塗料構成成分として使用してもよく、また塗料製造時に添加配合してもよい。

【0022】本発明のジंकリッチ塗料の各成分の構成割合は、塗料固形分中、亜鉛末は、25~94重量%、好ましくは70~92重量%、水性ウレタン樹脂は5~50重量%、好ましくは6~20重量%、顔料は0~50重量%、好ましくは0.5~25重量%(内防錆顔料0.5~5重量%)；添加剤は0~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。

【0023】なお、亜鉛末の量が前記範囲より少ないと

電気化学的防錆作用が十分発揮しにくくなり、防錆性が低下する傾向にあり、逆に多いと得られる塗膜の各種物理、化学的特性が低下し、また塗面状態も悪くなる傾向にある。

【0024】また水性ウレタン樹脂の量が前記範囲より少ないと塗膜の各種物理、化学的特性が低下し、逆に多いと相対的に亜鉛末等の量が少なくなり、防錆性等が低下する傾向にある。

【0025】ジंकリッチ塗料の揮発分は、20~35重量%が適当であり、そのうち水と有機溶剤量の比率は(100:0~80:20)が適当である。

【0026】ジंकリッチ塗料は、例えば亜鉛末と顔料をあらかじめドライブレンドし、それを残りの成分とディスパー等の攪拌機にて分散することにより製造することが出来る。

【0027】本発明のジंकリッチ塗料は、物理的方法もしくは化学的方法により表面を清浄した被塗物である金属を必要に応じ40~90℃に予熱した後、ハケ、スプレー、ローラー等の手段により乾燥膜厚10~100 μ mになるように塗装し、常温もしくは、強制乾燥させることにより防錆性に優れた塗膜が得られる。

【0028】以上のように本発明は、カルボキシル基を含有する水性ウレタン樹脂を結合剤とするジंकリッチ塗料である。

【0029】また本発明は、カルボキシル基を含有するウレタン樹脂の酸価が10~50であるジंकリッチ塗料である。

【0030】また、本発明はカルボキシル基を含有する水性ウレタン樹脂、該樹脂を中和するための中和剤、亜鉛末及び水から成るジंकリッチ塗料である。

【0031】更には、上記構成より成る本発明のジंकリッチ塗料に含まれるカルボキシル基を含有する水性ウレタン樹脂は、分子量5,000~2,000,000、好ましくは10,000~1,000,000である。

【0032】更には、本発明は、塗料固形分中、亜鉛末が25~94重量%、好ましくは70~92重量%、水性ウレタン樹脂が5~50重量%、好ましくは6~20重量%、顔料が0~50重量%、好ましくは0.5~25重量%から成るジंकリッチ塗料である。

【0033】更には本発明は上記のいずれかのジंकリッチ塗料を塗布した各種鋼構造物である。

【0034】以下本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0035】

【実施例】実施例、比較例中「部」、「%」は、それぞれ「重量部」、「重量%」を示す。

〈ジंकリッチ塗料の製造〉

(実施例1~5)下記の表1に示す成分からなる混合物をトリエチルアミンでpH10 \pm 1に調整した展着剤と

10

20

30

40

50

亜鉛末を〔3：7〕（重量比）の割合で混合し、ジンクリッチ塗料を製造した。

（比較例1～2）下記の表1に示す成分からなる混合物である展着剤と亜鉛末を〔3：7〕（重量比）の割合で混合し、ジンクリッチ塗料を製造した。

（比較例3）ジンクリッチ塗料としてアルカリシリケートを結合剤とする水系ジンクリッチ塗料「アマジンク#1」（アマジンク社製）を使用した。

【0036】

【表1】

表 1	(単位：部)	実 施 例						比 較 例		
		1	2	3	4	5		1	2	3
アニオン系水性ウレタン樹脂ワニス	注1)	15.8								
〃	注2)		18.8							
〃	注3)			21.8						
〃	注4)				15.8					
〃	注5)					15.8				
ノニオン系水性ウレタン樹脂ワニス	注6)							14.0		
カチオン系水性ウレタン樹脂ワニス	注7)									
リン酸アルミニウム		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		1.5	1.5	1.5
N-メチル-2ピロリドン					1.5	2.0		1.5	1.5	1.5
消泡剤		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1	0.1	0.1
顔料湿潤剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		0.2	0.2	0.2
水		12.0	9.4	6.4	10.5	10.0		12.7	0.7	
防食性		10	10	10	10	10		4	4	10
貯蔵安定性		○	○	○	○	○		×	×	-
上塗塗料の塗り重ね性		○	○	○	○	○		○	○	×

注1) 「9D302」(カネボウエヌエスシー社製)、樹脂の酸価20、分子量800、000、固形分40%、N-メチル-2ピロリドン量4%、pH7.5

注2) 「サンキュア825」(グンゼ産業社製)、樹脂の酸価30、分子量700、000、固形分34%、N-メチル-2ピロリドン量8.1%、pH8

注3) 「サンキュア822A」(グンゼ産業社製)、樹脂の酸価35、分子量1、000、000、固形分30

5%、N-メチル-2ピロリドン量14.4%、pH9.5

注4) 「9D232」(カネボウエヌエスシー社製)、樹脂の酸価20、分子量800、000、固形分40%、N-メチル-2ピロリドン量0%、pH7.5

注5) 「ユーコートUX-4300」(三洋化成工業社製)、樹脂の酸価20、分子量800、000、固形分40%、N-メチル-2ピロリドン量0%、pH9.5

注6)「ユーコートUX-2505」(三洋化成工業社製)、樹脂の酸価0、分子量1,000,000以上、固形分45%、N-メチル-2ピロリドン量0%、pH 6.5

注7)「パーマリンUC-20」(三洋化成工業社製)、樹脂の酸価0、分子量1,000,000以上、固形分23%、N-メチル-2ピロリドン量0%、pH 5.0

〈ジnkリッチ塗料の性能試験〉実施例1~5、比較例1~3の水系ジnkリッチ塗料をサンドブラスト鋼板に乾燥膜厚が約35 μ mになるようにエアースプレー塗装し、室温で1週間乾燥させた。

【0037】得られた塗膜の防食性試験、塗料安定性試験、上塗塗料の塗り重ね性試験をした。防食性試験は塩水噴霧試験500時間後の試験板表面の発錆面積割合(%)を測定することにより行った。評価は以下に示す基準に基づいて行った。

【0038】10 : 0% (発錆なし)

8 : 1%未満

6 : 1~10%

4 : 11~30%

2 : 31%以上

貯蔵安定性試験は塗料を製造し、1週間静置後の塗料状態を評価することにより行った。○は異常なし、×はガ

ス発生、沈殿発生、ゲル化等異常があったことを示す。

【0039】上塗塗料の塗り重ね試験は、塗装の後1週間乾燥後のジnkリッチ塗膜上に、市販アクリルエマルジョン塗料を乾燥膜厚30 μ mになるよう塗装し、室温で1週間乾燥後、湿度100%、温度50℃の恒温恒湿装置に10日間放置し、塗膜外観を評価することにより行った。○は異常なし、×はブリスト等異常発生したことを示す。

【0040】その結果を表1の下段に示した。

10 【0041】表1からも明らかな通り本発明のジnkリッチ塗料である実施例1~5は優れた防食性、貯蔵安定性、上塗塗料の塗り重ね性を有していた。

【0042】一方カルボキシル基を含有しないノニオン系水性ウレタン樹脂を結合剤とする比較例1、カチオン系水性ウレタン樹脂を結合剤とする比較例2はいずれも塗料の貯蔵安定性が悪かった。また、従来のアルカリシリケートを結合剤とした比較例3は、上塗塗料の塗り重ね性が悪かった。

【0043】

20 【発明の効果】本発明の水系ジnkリッチ塗料は、溶媒として水を主として使用しており、大気汚染防止、省資源化が可能となり、また貯蔵安定性に優れ、更に上塗塗料との塗り重ね性の優れた塗膜が得られる特徴を有している。